

Production of a photosensitive recording material**Patent number:** DE19711696**Publication date:** 1998-11-12**Inventor:** TELSER THOMAS DR (DE); WEGENER STEFAN DR (DE); PHILIPP SABINE DR (DE); ZUERGER MANFRED (DE)**Applicant:** BASF DRUCKSYSTEME GMBH (DE)**Classification:**- **International:** G03F7/033; G03F7/00; G03F7/11; G03F7/09- **european:** G03F7/09; G03F7/09B**Application number:** DE19971011696 19970320**Priority number(s):** DE19971011696 19970320**Also published as:**

EP0866373 (A1)



US6326128 (B1)



JP11024242 (A)



EP0866373 (B1)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for DE19711696

Abstract of corresponding document: **US6326128**

A process for the production of a photosensitive recording material for producing relief printing plates is described, in which a photosensitive layer is laminated with a composite element comprising a protective cover sheet, a release layer and, if required, a further layer, wherein the surface of the uppermost layer of the composite element or the surface of the photosensitive layer is subjected to a corona treatment immediately before contact. As a result of the corona treatment, the adhesion of the applied layer is substantially increased.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide**BEST AVAILABLE COPY**



(12) **Patentschrift**
(10) DE 197 11 696 C 1

(51) Int. Cl. 6:
G 03 F 7/033
G 03 F 7/00
G 03 F 7/11
G 03 F 7/09

(21) Aktenzeichen: 197 11 696.5-51
 (22) Anmeldetag: 20. 3. 97
 (43) Offenlegungstag: -
 (45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 12. 11. 98

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

(73) Patentinhaber:
BASF Drucksysteme GmbH, 48165 Münster, DE

 (74) Vertreter:
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbrück, 68165
Mannheim

(72) Erfinder:
Telser, Thomas, Dr., 69469 Weinheim, DE; Wegener,
Stefan, Dr., 55124 Mainz, DE; Philipp, Sabine, Dr.,
64546 Mörfelden-Walldorf, DE; Zürger, Manfred,
74889 Sinsheim, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE	42 02 282 A1
US	55 38 841 A
US	40 36 136
EP	03 86 796 A2
EP	01 98 565 A1

MENGES, G. u.a.: Koronalbehandlung von
Polypropylenfolien, In: Kunststoffe, 1990, Jg. 80,
H. 11, S. 1245-1249;

(54) Verfahren zum Herstellen eines photopolymerisierbaren Aufzeichnungsmaterials

(57) Es wird ein Verfahren zum Herstellen eines lichtempfindlichen Aufzeichnungsmaterials für die Herstellung von Reliefdruckplatten beschrieben, bei dem eine lichtempfindliche Schicht mit einem Verbundelement aus einer Schutzfolie, einer Deckschicht und gegebenenfalls einer weiteren Schicht verbunden wird, wobei die Oberfläche der obersten Schicht des Verbundelements oder die Oberfläche der lichtempfindlichen Schicht unmittelbar vor dem Kontaktieren einer Coronabehandlung unterworfen wird. Durch die Coronabehandlung wird die Haftung der aufgebrachten Schicht wesentlich erhöht.

DE 197 11 696 C 1

Beschreibung

- Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen eines lichtempfindlichen, insbesondere photopolymerisierbaren Aufzeichnungsmaterials, vor allem für die Herstellung von Reliefdruckplatten, zum Beispiel von Flexodruckplatten, das aus einem dimensionsbeständigen Schichtträger beziehungsweise einer Trägerfolie, gegebenenfalls einer Haftschiht, mindestens einer lichtempfindlichen, insbesondere photopolymerisierbaren Schicht, einer nicht lichtempfindlichen Deckschicht und einer abtrennbaren Schutzfolie aufgebaut ist. Die verschiedenen Schichten werden auf den Schichtträger oder die Schutzfolie in geeigneter Weise, zum Beispiel durch Beschichten mit einer Lösung der Bestandteile und Trocknen, durch Aufbringen einer Schmelze oder durch Laminieren unter Druck und gegebenenfalls Erwärmen aufgebracht.
- Bei der Herstellung von Hochdruckplatten ist es üblich, die Bestandteile der lichtempfindlichen Schicht in einem geeigneten Lösemittel zu lösen und die Lösung auf einen vorgefertigten Verbund aus Schutzfolie und Deckschicht aufzugeßen. Nach dem Trocknen der lichtempfindlichen Schicht wird der Verbund schließlich mit einer mit einem Haflack beschichteten Trägerfolie durch Kaschieren verbunden.
- Bei der Herstellung von Flexodruckplatten ist es üblich, die Bestandteile der lichtempfindlichen Schicht in einem Extruder aufzuschmelzen und zu durchmischen. Die Schmelze wird dann durch eine Breitschlitzdüse ausgebracht und in den Spalt eines Kalanders eingetragen. Über die eine Walze des Kalanders wird die mit Deckschicht beschichtete Schutzfolie, über die zweite Walze des Kalanders die mit Haflack beschichtete Trägerfolie eingefahren. Im Spalt des Kalanders wird die lichtempfindliche Schmelze mit den Verbundelementen Schutzfolie/Deckschicht und Haflack/Trägerfolie verbunden.
- Bei der Verarbeitung der Druckplatte muß die Schutzfolie abgezogen werden, ohne daß dabei die darunter liegenden Schichten aus ihrem Verbund gelöst werden. Insbesondere muß die Deckschicht vollständig auf der lichtempfindlichen Schicht verbleiben. Wenn bei der bevorzugten Ausführungsform des Herstellungsverfahrens die Deckschicht zunächst aus Lösung auf die Schutzfolie aufgebracht und getrocknet und der Schichtverbund dann mit der aufgeschmolzenen, lichtempfindlichen Schicht durch Kalandrieren vereinigt wird, entstehen häufig beim Abziehen der Schutzfolie von der Deckschicht Haftungsprobleme, da die Deckschicht auf der Schutzfolie in manchen Fällen besser haftet als auf der lichtempfindlichen Schicht.
- Für eine gute Verarbeitbarkeit der Druckplatte muß aber eine zuverlässig reproduzierbare Haftungsdifferenz zwischen Deckschicht und lichtempfindlicher Schicht einerseits und Deckschicht und Schutzfolie andererseits bestehen. Das gleiche gilt für Schichtverbunde, die zum Beispiel zusätzliche Schichten enthalten. Derartige Materialien sind zum Beispiel in den EP-A 84 851 und 456 336 beschrieben. Hier werden die zusätzlichen Schichten separat hergestellt und dann durch Laminieren oder Kalandrieren mit dem übrigen Schichtverbund vereinigt. Wenn hier die Haftung zwischen den lichtempfindlichen Schichten ungenügend ist, so führt dies beim Auswaschen, insbesondere in Bereichen mit feinen Reliefteilen, zu Bildfehlern, die schlecht oder gar nicht druckende Klischees ergeben.
- In dem Artikel von G. Menges et al. "Koronabehandlung von Polypropylen" in Kunststoffe 80 (1990) S. 1245 bis 1249, wird die Verbesserung der Haftung der Oberfläche von Polyolefinfolien durch Coronabehandlung beschrieben. In der DE-A 42 02 282 wird die Erhöhung der Haftung einer Kunststoff folie gegenüber einer Polymer-, z. B. Gelatineschicht, u. a. durch Coronabehandlung ihrer Oberfläche beschrieben.
- In der US-A 5 538 841 wird die Verbesserung der Haftung von Polyesterfolien gegenüber wäßrigen Beschichtungen durch Glimmentladung beschrieben.
- Die US-A 4 036 136 beschreibt die Behandlung von oleophilen Oberflächen durch Coronaentladung, um diese hydrophil zu machen.
- In der EP-A 0 386 796 wird die elektrostatische Aufladung einer zu beschichtenden Oberfläche mittels Coronaentladung beschrieben, um eine gleichmäßige Beschichtung zu erreichen.
- Auch in der EP-A 0 198 565 wird die Vorbehandlung von Polyolefinkörpern vor der Beschichtung mit polaren Polymeren durch Coronaentladung zwecks Erhöhung der Haftung beschrieben.
- Aufgabe der Erfindung war es, ein Verfahren zur Herstellung eines lichtempfindlichen Aufzeichnungsmaterials, insbesondere für die Herstellung von Reliefdruckplatten, vorzuschlagen, das mehrschichtige Druckplatten liefert, deren Schichten untereinander und zu Schichtträgern und zu Schutzfolien eine gezielt und reproduzierbar einstellbare Haftung aufweisen, so daß es möglich ist, Teile des mehrschichtigen Materials, insbesondere temporäre Schutzfolien, zuverlässig abzutrennen, ohne daß eine unbeabsichtigte Trennung an anderer Stelle, das heißt zwischen anderen Schichten erfolgt.
- Erfindungsgemäß wird ein Verfahren zum Herstellen eines photopolymerisierbaren Aufzeichnungsmaterials für die Herstellung von Reliefdruckplatten vorgeschlagen, bei dem eine photopolymerisierbare Schicht, die ein polymeres, im Entwickler auswaschbares Bindemittel, eine ethylenisch ungesättigte, radikalisch polymerisierbare Verbindung und einen durch aktinische Strahlung aktivierbaren Polymerisationsinitiator enthält, mit einem Verbundelement aus einer Schutzfolie, einer thermoplastischen, in einem Entwickler für die photopolymerisierbare Schicht löslichen Deckschicht und gegebenenfalls einer weiteren Schicht verbunden wird. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche der obersten Schicht des Verbundelements oder die Oberfläche der photopolymerisierbaren Schicht unmittelbar vor dem Kontaktieren einer Coronabehandlung unterworfen wird.
- Bevorzugt wird die lichtempfindliche Schicht als Schmelze oder aus einer Lösung auf das Verbundelement aus Schutzfolie, Deckschicht und gegebenenfalls weiterer Schicht aufgebracht. In diesem Falle wird normalerweise die oberste Schicht des Verbundelements einer Coronabehandlung unterworfen.
- Bevorzugt wird als oberste Schicht die auf die Schutzfolie aufgebrachte Deckschicht der Coronabehandlung unterworfen.
- Durch diese Behandlung wird die Haftung zwischen der Deckschicht und der lichtempfindlichen Schicht wesentlich und so gleichmäßig erhöht, daß beim Abziehen der Schutzfolie von der Deckschicht die letztere vollständig und fehlerfrei an der darunterliegenden Schicht haften bleibt.
- Wenn eine Druckplatte, insbesondere eine Flexodruckplatte, hergestellt werden soll, die mehr als eine lichtempfindli-

DE 197 11 696 C 1

che Schicht enthält, so kann das oben erwähnte Verbundelement auf der nicht lichtempfindlichen Deckschicht noch eine lichtempfindliche Schicht tragen. Diese Schicht muß nicht von Anbeginn her lichtempfindlich sein; es reicht aus, wenn zunächst eine Schicht aufgebracht wird, die nur ein polymeres Bindemittel, aber keine polymerisierbare Verbindung und keinen Photoinitiator enthält. Bei der Lagerung der Platte, bei der diese Schicht in Kontakt mit der anderen lichtempfindlichen Schicht steht, können deren niederwertige Bestandteile, wie polymerisierbare Verbindungen und Photoinitiatoren, in die Polymerschicht diffundieren und diese ebenfalls lichtempfindlich machen.

5

Wenn eine derartige Schicht vorgesehen ist, wird sie in der Regel als Lösung auf die Deckschicht aufgebracht und getrocknet. Dabei sind naturgemäß die Bestandteile der Deckschicht und das Lösemittel der zusätzlichen Schicht so zu wählen, daß die Deckschicht nicht oder nur wenig angelöst wird. Es ist auch möglich, die zusätzliche Schicht aus einer Dispersion in einem Lösemittel, zum Beispiel Wasser, aufzubringen, in dem die Deckschicht unlöslich ist. Die zusätzliche Schicht hat im allgemeinen eine Dicke von etwa 20 bis 200 µm. Auch kann die zusätzliche Schicht, wenn sie eine bestimmte Mindestdicke, zum Beispiel etwa 50 µm aufweist, aus der Schmelze durch Extrudieren und Kalandrieren aufgebracht werden. Vor dem Aufbringen der zusätzlichen Schicht kann auch die Oberfläche der Deckschicht erfindungsgemäß durch Corona behandelt werden, insbesondere wenn die zusätzliche Schicht durch Kalandrieren aufgebracht wird.

10

Ganz allgemein kann bei der Herstellung eines mehrschichtigen Verbunds jede Schichtoberfläche, mit der eine andere Schicht haftfest verbunden werden soll, nach dem erfundsgemäßen Verfahren coronabehandelt werden. Dabei ist es wesentlich, daß die Coronabehandlung unmittelbar vor dem Aufbringen der Schicht, also etwa innerhalb von 1 bis 3000, vorzugsweise von etwa 60 bis 600 Sekunden vor diesem Schritt, erfolgt. Dies läßt sich im großtechnischen Maßstab besonders vorteilhaft im Rahmen eines kontinuierlichen Herstellungsverfahrens erreichen, bei dem das zu beschichtende Band vor der Beschichtungsstation beziehungsweise vor dem Einlaufen in den Kalanderspalt eine Coronastation passiert, bei dem die Coronabehandlung also "inline" erfolgt.

15

Auf dem Schichtträger, der normalerweise dauerhaft mit den darauf befindlichen Schichten verbunden bleibt, kann unterhalb der lichtempfindlichen Schicht noch eine dünne Haftschiht vorgesehen sein.

20

Die lichtempfindliche Schicht beziehungsweise die lichtempfindlichen Schichten arbeiten normalerweise negativ, das heißt sie werden durch Belichtung gehärtet. Dies kann durch Photovernetzung von vorgefertigten Polymeren oder durch Photopolymerisation von niedermolekularen polymerisierbaren Verbindungen erfolgen. Photopolymerisierbare Schichten enthalten im wesentlichen ein polymeres, im Entwickler auswaschbares Bindemittel, eine ethylenisch ungesättigte, radikalisch polymerisierbare Verbindung und eine durch aktinische Strahlung, insbesondere langwelliges ultraviolettes oder kurzwelliges sichtbares Licht, aktivierbaren Polymerisationsinitiator. Die Zusammensetzung solcher Schichten ist bekannt und zum Beispiel in der DE-A 24 56 439, den EP-A 84 851 und 456 336 oder der US-A 4 072 527 beschrieben. Mit besonderem Vorteil werden als Bindemittel Elastomere, zum Beispiel Block-Copolymerate mit starren Polymerblöcken, zum Beispiel aus Styrol-, Acrylnitril- oder Acrylester-Einheiten und elastischen Blöcken aus Dienpolymeraten, zum Beispiel von Butadien oder Isopren, eingesetzt.

25

Als polymerisierbare Verbindungen werden im allgemeinen solche mit endständigen ethylenisch ungesättigten Gruppen eingesetzt, besonders solchen, die durch benachbarte polare Gruppen, zum Beispiel Carbonyl-, Carboxyl-, Ester- oder Carbonsäureamidgruppen aktiviert sind. Besonders bevorzugt werden Ester und Amide der Acryl- oder Methacrylsäure.

30

Als Photoinitiatoren werden die für photopolymerisierbare Gemische üblichen Verbindungen eingesetzt. Beispiele sind in den vorstehend genannten Druckschriften angegeben.

35

Die Schicht kann ferner übliche Zusätze enthalten, zum Beispiel Inhibitoren für die thermische Polymerisation, Farbstoffe, photochrome Substanzen, Antioxydantien oder Weichmacher.

40

Die photopolymerisierbaren Schichten enthalten im allgemeinen 60 bis 95, bevorzugt 70 bis 95 Gew.-% Bindemittel, 5 bis 40, bevorzugt 5 bis 30 Gew.-% polymerisierbare Verbindungen und 0,01 bis 10, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-% Photoinitiator, bezogen auf die Gesamtmenge von Bindemittel und polymerisierbaren Verbindungen. Sie haben im allgemeinen eine Dicke von 50 bis 7000, vorzugsweise von 200 bis 3000 µm.

45

Die Deckschicht, die auf die Schutzfolie aufgebracht wird, hat die Aufgabe, die Klebrigkeit der Druckplattenoberfläche zu beseitigen und die Handhabung der Platte beim Kontaktkopieren zu erleichtern. Sie hat zumeist eine Dicke von 0,1 bis 10 µm. Als Deckschichtmaterialien kommen Polyamide, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, teilverseifte Polyvinylacetate und andere thermoplastische Polymere in Betracht. Die Deckschicht sollte im Entwickler löslich sein.

50

Auf den Schichtträger wird häufig in bekannter Weise zur besseren Verankerung der lichtempfindlichen Schicht eine dünne Haftschiht, zum Beispiel aus einem handelsüblichen Ein- oder Zweikomponentenkleber, aufgebracht. Diese Schicht hat im allgemeinen eine Dicke von 0,5 bis 30, bevorzugt 1 bis 10 µm und kann aus Klebern auf Polyurethan- oder Polychloroprenbasis bestehen.

55

Der Schichtträger ist zumeist eine flexible, dimensionsbeständige Folie, zum Beispiel aus Metall oder Kunststoff. Als Kunststofffolien sind unter anderem Polyesterfolien, zum Beispiel aus Polyethylenterephthalat, geeignet, die bevorzugt biaxial verstrekt und thermostixiert sind. Die Dicke der Folie liegt im allgemeinen im Bereich von 50 bis 300, vorzugsweise 75 bis 200 µm.

55

Die Schutzfolie kann aus dem gleichen Material wie der Schichtträger beziehungsweise die Trägerfolie bestehen. Wenn die Kontaktbelichtung der Druckplatte durch die Schutzfolie hindurch erfolgt, muß diese transparent sein. Sie hat gewöhnlich eine Dicke im gleichen Bereich wie die Trägerfolie, kann aber auch dünner als diese sein.

60

Zur Herstellung der lichtempfindlichen Druckplatte wird vorzugsweise zunächst eine Trägerfolie mit einer Haftlackschicht versehen und dann mit einer lichtempfindlichen Schicht beschichtet. Die Beschichtung erfolgt häufig aus einer Lösung, die dann zur festen Schicht getrocknet wird. Sie kann auch aus der Schmelze erfolgen, indem das lichtempfindliche Gemisch im Extruder aufgeschmolzen und homogenisiert und dann durch eine Breitschlitzdüse ausgetragen und in den Spalt eines Kalanders eingeführt wird. Die weiche bis viskose Masse wird dort mit der mit Haftlack grundierten Trägerfolie vereinigt. Zugleich kann von der gegenüberliegenden Seite der lichtempfindlichen Schicht die mit der Deckschicht beschichtete Schutzfolie zugeführt und damit vereinigt werden. Vor der Vereinigung der beiden Schichten wird die Schutzfolie mit der aufgebrachten Deckschicht unter einer Coronastation hindurchgeführt. Wenn auf die Deckschicht

65

DE 197 11 696 C 1

eine zusätzliche lichtempfindliche Schicht aufgebracht wird, kann die Deckschicht ebenfalls zuvor einer Coronabehandlung unterworfen werden, jedenfalls aber dann, wenn die zusätzliche Schicht durch Kalandrieren aufgebracht wird. In diesem Fall ist vor beiden Kalandrierschritten eine Coronabehandlung vorzunehmen. Auch kann bei Bedarf die Oberfläche der Trägersolie beziehungsweise der darauf aufgebrachten Haflackschicht vor dem Aufbringen beziehungsweise der 5 Vereinigung mit der lichtempfindlichen Schicht einer Coronabehandlung unterworfen werden.

Die Verarbeitung der so hergestellten Druckplatte erfolgt in bekannter Weise. Die lichtempfindliche Schicht wird durch Kontaktbelichtung unter einer Transparentvorlage bebildert, wobei die Belichtung durch die Schutzfolie hindurch oder – nach Abziehen dieser Folie – nur durch die Deckschicht hindurch erfolgt. Die belichtete Druckplatte wird durch Auswaschen entwickelt, wobei die Deckschicht und die unbelichteten Bereiche der lichtempfindlichen Schicht(en) entfernt werden. Als Entwickler sind je nach der Natur der lichtempfindlichen Schicht, vor allem ihres Bindemittels, organische Lösemittel, Gemische von Wasser und organischen Lösemitteln oder wäßrige Lösungen, zum Beispiel wäßrig-alkalische Lösungen, geeignet.

Es werden in jedem Fall punktgenaue Kopien der Vorlage erhalten, da sich die Schutzfolie leicht und ohne Beschädigung der Deckschicht von dieser abziehen läßt.

Die Wirksamkeit der erfundengemäßen Coronabehandlung ist davon abhängig, daß die nächste Schicht auf die coronabehandelte Oberfläche unverzüglich aufgebracht wird. Wenn die Schicht mit der coronabehandelten Oberfläche eine Zeit lang gelagert und erst dann mit der neuen Schicht versehen wird, wird nur eine geringfügige oder gar keine Verbesserung der Haftung erreicht. Überraschenderweise ist die Haftungsverbesserung unabhängig davon, ob die darauf folgende Beschichtung aus Lösung, aus der Schmelze oder durch Kaschieren oder Kalandrieren erfolgt. Insbesondere wird die haftungsverbessernde Wirkung der Coronabehandlung nicht dadurch beeinträchtigt, daß die coronabehandelte Schicht, zum Beispiel beim Kalandrieren, erweicht oder sogar aufschmilzt.

Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen beschrieben, in denen Mengen- und Prozentangaben in Gewichtseinheiten zu verstehen sind, wenn nichts anderes angegeben ist.

25

Beispiel 1

Eine 125 µm dicke Polyethylenterephthalat-Schutzfolie vom Typ Lumirror® X 43 (Toray Industries, Inc.) wurde mit einer Deckschicht aus Polyamid (Makromelt® 6900; Henkel KG a. A.) in einer Schichtdicke von 5 µm beschichtet und aufgewickelt.

30 Ein lichtempfindliches Gemisch aus

80 T	Styrol-Isopren-Styrol-Block-Copolymeren (Kraton® D 1107; Shell Oil Co.)
5 T	Hexandioldimethacrylat,
5 T	Hexandioldiacrylat,
35 7 T	Paraffinöl (Weißeöl S 5000),
1 T	Paraffinwachs,
1 T	Benzildimethylketal,
1 T	2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol und
0,006 T	Sudanschwarz (C. I. 26 150)

40

wurde in einem Zweischneckenextruder (ZSK 53) mit einem Durchsatz von 30 kg/h bei einer Massetemperatur von 130°C extrudiert und durch eine Breitschlitzdüse ausgetragen. Die aus der Düse ausgetragene Schmelze wurde in den Spalt eines Zweiwalzenkalanders eingeführt. Beide Walzen des Kalanders waren beheizt. Die Temperatur der Walzen lag bei 80°C. Über die obere Kalanderwalze wurde eine mit Haflack beschichtete 125 µm dicke Polyethylenterephthalatfolie (Mylar®) eingeführt, über die untere Kalanderwalze die mit der Deckschicht aus Polyamid beschichtete Schutzfolie. Sobald die Schutzfolie Kontakt mit der Kalanderwalze bekam, schmolz die Deckschicht aus Polyamid; die Oberfläche wurde klebrig. Im Spalt des Kalanders wurden dann Trägerfolien mit Haflack, lichtempfindliche Schmelze und Schutzfolie mit Deckschicht miteinander verbunden. Der Verbund wurde auf einem Saugband abgezogen, abgekühlt und konfektioniert.

50

Zwischen der Zuführreinrichtung für die Schutzfolie und dem Kalander wurde eine Coronabehandlungsstation der Fa. Kalwar installiert. Die Coronabehandlungsstation hatte eine Leistung von 3 KW. Es wurden Metallelektroden eingesetzt. Die zu behandelnde Schutzfolie einschließlich Deckschicht wurde über eine Gummiwalze an den Elektroden im Abstand von ca. 1 mm vorbeigeführt. Die Folienbreite betrug 50 cm, die Bahngeschwindigkeit betrug 60 cm/min. Die Stromstärke der Coronabehandlung wurde von 0 mA über 100 mA bis 200 mA variiert. Die Schutzfolie wurde abgewickelt.

55

Die Deckschichtseite der Folie wurde dann coronabehandelt. Anschließend wurde die Folie zweimal umgelenkt (einmal mit Kontakt der Deckschicht zur Umlenkwalze) und auf die Kalanderwalze geführt.

An den hergestellten Druckplatten wurden Haftungsmessungen vorgenommen. Bestimmt wurde die Haftung der Schutzfolie zur Deckschicht und die Haftung der Deckschicht zur lichtempfindlichen Schicht.

60

Parameter der Haftungsmessungen: Zwick Zug-Dehnungsprüfmaschine, Abzugswinkel 90°, Abzuggeschwindigkeit

100 mm/min, Breite der Probe 2 cm.

Bei der Bestimmung der Haftung der Deckschicht zur lichtempfindlichen Schicht wurden die Proben wie folgt präpariert:

65

Die Schutzfolie wurde vom Probestreifen abgezogen. Auf ein Ende des Streifens wurde ein Stück Klebeband aufgebracht. Das Klebeband wurde vorsichtig zusammen mit der Deckschicht abgezogen und konnte dann in die Zug-Dehnungsmaschine eingespannt werden.

Die Haftungsmessungen wurden nach 1 und 4 Wochen wiederholt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Werte sind in N/2 cm Breite angegeben.

Parallel zu den Haftungsmessungen wurde das Abziehen der Schutzfolie im Praxistest untersucht. Hierbei wurde von

DE 197 11 696 C 1

einem 30×40 cm großen Plattenstück die Schutzfolie von allen 4 Ecken abgezogen. Löste sich die Deckschicht an einer Ecke um mehr als 1 cm mit ab, wurde dies als negatives Prüfergebnis (Ablösung: "ja") festgehalten.

Deckschichtvorbehandlung (Stromstärke mA)	Inline 0 mA*)	Inline 100 mA	Inline 200 mA	Offline**) 200 mA
Schutzfolienhaftung (N/2cm, nach 1 Tag)	0,04	0,03	0,04	0,05
Deckschichthaftung (N/2cm, nach 1 Tag)	0,06	0,05	0,07	0,06
Schutzfolienhaftung (N/2cm, nach 1 Woche)	0,05	0,07	0,05	0,04
Deckschichthaftung (N/2cm, nach 1 Woche)	0,08	0,35	1,25	0,07
Schutzfolienhaftung (N/2cm, nach 4 Wochen)	0,04	0,06	0,04	0,05
Deckschichthaftung (N/2cm, nach 4 Wochen)	0,06	1,25	***)	0,07
Ablösungen (nach 1 Tag)	nein	nein	nein	nein
Ablösungen (nach 1 Woche)	ja	nein	nein	ja
Ablösungen (nach 4 Wochen)	ja	nein	nein	ja

*) keine Coronabehandlung

**) Offline = Schutzfolie wurde mit Deckschicht beschichtet, getrocknet, coronabehandelt (200 mA) und aufgewickelt. Nach 2 h wurde die beschichtete Schutzfolie abgewickelt und bei der Extrusion der lichtempfindlichen Schicht über die Kalanderwalze eingefahren.

***) Deckschicht nicht abziehbar

Die Ergebnisse waren in mehrfacher Hinsicht überraschend. Die Schutzfolienhaftung war niedrig. Die Werte schwankten zwischen 0,03 und 0,07 N/2 cm und waren unabhängig von der Coronabehandlung. Die Deckschichthaftung war bei nicht coronabehandelten Platten nur wenig höher als die Schutzfolienhaftung. Die Werte lagen zwischen 0,06 und 0,08 N/2 cm. Auch die coronabehandelten Platten hatten einen Tag nach Plattenherstellung keine höhere Deckschichthaftung. Erst nach einer Woche Lagerung zeigte sich die Wirkung der Coronabehandlung. Die Haftwerte stiegen mit der Stromstärke der Coronabehandlung an. Nach 4 Wochen Lagerung zeigte die mit 200 mA behandelte Platte das ideale Verhalten. Die Deckschichthaftung war so hoch, daß die Deckschicht nicht mehr von der lichtempfindlichen Schicht abgezogen werden konnte. Die Schutzfolienhaftung blieb dagegen auch bei Lagerung niedrig. Eine offline coronabehandelte Schutzfolie zeigte dagegen keinen Haftungsanstieg. Die Haftungsmessungen korrelierten mit den Ergebnissen des Praxistests. Direkt nach Herstellung konnte die Schutzfolie noch von allen Platten abgezogen werden, ohne daß sich die Deckschicht an den Kanten löste. Nach Lagerung zeigten die nicht behandelte Platte und die offline behandelte Platte starke Ablösungen. Die inline behandelten Flexodruckplatten funktionierten auch nach 1 und nach 4 Wochen Lagerung einwandfrei. Es wurden keinerlei Ablösungen der Deckschicht festgestellt.

Überraschend ist, daß die Wirkung der Inline-Coronabehandlung mit einer Zeitverzögerung auftritt, und, daß die Wirkung der Coronabehandlung nicht durch das Aufschmelzen der Polyamidschicht auf der Kalanderwalze zunichte gemacht wird.

Beispiel 2

Ein Verbund aus einer 125 µm dicken Polyesterfolie wie in Beispiel 1 angegeben, einer 5 µm dicken Deckschicht aus Polyamid wie in Beispiel 1 und einer lichtempfindlichen Toplayerschicht wurde wie folgt hergestellt:

DE 197 11 696 C 1

Eine Lösung von

- 10,1 T des in Beispiel 1 angegebenen Dreiblock-Copolymeren,
 4,7 T eines Tetrapolymeren aus 46% Methylmethacrylat, 9% Acrylnitril, 14% Butadien und 31% Styrol
 5 und
 0,2 T Acid Blue 92 (C. I. 13 390) in
 85 T Methylenechlorid

wurde auf die mit Deckschicht versehene Schutzfolie aus Polyester aufgegossen und getrocknet. Es wurde eine ca. 50 µm dicke Toplayer erhalten.

10 Eine lichtempfindliche Schicht der Zusammensetzung von Beispiel 1, jedoch ohne Zusatz von Sudanschwarz, wurde in einem Zweischneckenextruder verarbeitet und aus einer Breitschlitzdüse in den Spalt eines Zweiwalzenkalanders eingebracht. Beide Kalanderwalzen waren auf 80°C beheizt. Über die obere Kalanderwalze wurde eine mit Haflack beschichtete 125 µm dicke Polyesterfolie eingeführt. Über die untere Kalanderwalze wurde der mehrschichtige Verbund 15 aus Schutzfolie, Deckschicht und Toplayer eingeführt. Die Dicke des Kalanderspalts betrug 3,0 mm. Die entstehende mehrschichtige Druckplatte wurde mittels eines Vakuumsaugbandes abgezogen, abgekühlt und konfektioniert.

20 Zwischen der Zufuhreinrichtung des mehrschichtigen Verbunds und der unteren Kalanderwalze befand sich die Coronabehandlungsanlage. Die Bahnbreite betrug 50 cm, die Geschwindigkeit 60 cm/min. Die Stromstärke der Coronabehandlung wurde von 0 über 100 bis 200 mA variiert. Die Toplayerseite des mehrschichtigen Verbunds wurde coronabehandelt. Anschließend wurde der Verbund zweimal umgelenkt (einmal mit Kontakt der Toplayer zur Umlenkwalze) und auf die Kalanderwalze geführt.

Nach einer Lagerzeit von einer Woche wurden aus den Druckplatten Klischees hergestellt. Folgende Verarbeitungsschritte wurden durchgeführt.

- 25 a) Rückseitige Vorbelichtung mit UV-Licht ohne Vorlage (F III Belichter BASF, 35 Sekunden),
 b) Abziehen der Schutzfolie,
 c) Auflegen eines nyloflex® FAR II Testfilms (BASF),
 d) Hauptbelichtung unter Vakuumfolie (F III Belichter, Belichtungszeit 15 min),
 e) Auswaschen der Platte (Durchlaufsystem VF III BASF, Durchlaufgeschwindigkeit 150 mm/min, Auswaschmittel nylosolv® II von BASF, 30°C, Relieftiefe 1000 µm),
 30 f) 2 Stunden Trocknen bei 65°C,
 g) Nachbelichtung (F III Belichter, 10 min),
 h) Nachbehandeln mit UV-C-Licht (F III Nachbehandlungsgerät BASF, 10 min),
- 35 Weitere Klischees wurden hergestellt mit dem Unterschied, daß ca. 50% beziehungsweise 100% länger gewaschen wurde als erforderlich (Überwaschtest, Durchlaufgeschwindigkeit 100 beziehungsweise 75 mm/min). Die Testklischees wurden ausgewertet. Beurteilt wurde, ob die Testelemente (freistehender Punkt 200 µm, 50 µm Gitter und 2% Rasterfeld 60 Linien/cm) auf dem Klischee korrekt mit Toplayer ausgebildet waren. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

	200 µm Punkt	50 µm Gitter	2 % Raster 60 L/cm
Auswaschgeschwindigkeit 150 mm/min			
Coronabehandlung 0 mA	+	+	+
Coronabehandlung 100 mA	+	+	+
Coronabehandlung 200 mA	+	+	+
Auswaschgeschwindigkeit 100 mm/min			
Coronabehandlung 0 mA	+	+	-
Coronabehandlung 100 mA	+	+	+
Coronabehandlung 200 mA	+	+	+
Auswaschgeschwindigkeit 75 mm/min			
Coronabehandlung 0 mA	-	-	-
Coronabehandlung 100 mA	+	+	+
Coronabehandlung 200 mA	+	+	+

Aus Tabelle 2 wird ersichtlich, daß die Testelemente aller Platten bei optimaler Auswaschgeschwindigkeit korrekt

DE 197 11 696 C 1

ausgebildet waren. Wurden die Platten überwaschen, waren nur die Testelemente der coronabehandelten Platten korrekt ausgebildet. Bei den nicht coronabehandelten Platten fehlte die Toplayer ganz oder teilweise. Fazit: Eine Inline-Corona-behandlung der Toplayer verbessert die Haftung zwischen Toplayer und unterer lichtempfindlicher Schicht, wodurch die Überwaschempfindlichkeit der Platten verringert, also die Entwicklerresistenz erhöht wird.

5

Beispiel 3

Beispiel 2 wurde wiederholt, mit der Änderung, daß bereits bei der Herstellung des mehrschichtigen Verbunds aus Schutzfolie/Deckschicht/Toplayer eine Inline-Coronabehandlung der Deckschicht durchgeführt wurde, bevor die Toplayerlösung aufgegossen wurde (Bahnbreite 50 cm, Bahngeschwindigkeit 60 cm/min, Stromstärke 200 mA).

10

Eine zweite Inline-Coronabehandlung wurde dann wie in Beispiel 2 bei der Herstellung der eigentlichen Druckplatte durchgeführt. Als Stromstärke wurden wiederum 200 mA gewählt.

Nach einer Ruhezeit von 1 Woche wurden die mehrschichtigen Flexodruckplatten geprüft. Die Deckschicht konnte nicht von der Topayerschicht abgezogen werden. Beim Abziehen der Schutzfolie wurden keinerlei Ablösungen festgestellt. Die Klisches waren gegen Überwaschen sehr stabil. Auch bei einer um 100% verlängerten Auswaschzeit wurden keine Ablösungen der Toplayer von der unteren lichtempfindlichen Schicht festgestellt.

15

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen eines photopolymerisierbaren Aufzeichnungsmaterials für die Herstellung von Reliefdruckplatten, bei dem eine photopolymerisierbare Schicht, die ein polymeres, im Entwickler auswaschbares Bindemittel, eine ethylenisch ungesättigte, radikalisch polymerisierbare Verbindung und einen durch aktinische Strahlung aktivierbaren Polymerisationsinitiator enthält, mit einem Verbundelement aus einer Schutzfolie, einer thermoplastischen, in einem Entwickler für die photopolymerisierbare Schicht löslichen Deckschicht und gegebenenfalls einer weiteren Schicht verbunden wird, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberfläche der obersten Schicht des Verbundelements oder die Oberfläche der photopolymerisierbaren Schicht unmittelbar vor dem Kontaktieren einer Coronabehandlung unterwirft. 20
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die lichtempfindliche Schicht als Schmelze oder als Lösung auf das Verbundelement aufgebracht und daß die oberste Schicht des Verbundelements der Coronabehandlung unterworfen wird. 30
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Coronabehandlung als eine Stufe eines kontinuierlichen Verfahrens durchlaufen wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht des Verbundelements dessen oberste Schicht ist und der Coronabehandlung unterworfen wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß auf die Deckschicht des Verbundelements eine weitere Schicht aufgebracht wird, die lichtempfindlich ist oder vor dem Gebrauch der Druckplatte lichtempfindlich gemacht wird, und daß die Oberfläche dieser Schicht vor dem Verbinden mit der ersten lichtempfindlichen Schicht einer Coronabehandlung unterworfen wird. 35
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die weitere Schicht auf der Deckschicht durch Aufbringen einer Lösung ihrer Bestandteile und Verdampfen des Lösemittels erzeugt wird. 40
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die lichtempfindliche Schicht als feste lichtempfindliche Schicht auf einem dimensionsbeständigen Schichtträger vorliegt.
8. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die lichtempfindliche Schicht durch Extrudieren aus der Schmelze erzeugt und bei der Vereinigung mit dem Verbundelement zugleich an ihrer gegenüberliegenden Seite mit einem dimensionsbeständigen Schichtträger verbunden wird. 45
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß der dimensionsbeständige Schichtträger eine Haftsicht trägt.
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberfläche des dimensionsbeständigen Schichtträgers beziehungsweise der Haftsicht vor der Vereinigung mit der lichtempfindlichen Schicht ebenfalls einer Coronabehandlung unterwirft. 50
11. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Schichtträger eine Polyesterfolie ist.
12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schutzfolie eine Polyesterfolie ist.
13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als polymeres Bindemittel ein Elastomeres eingesetzt wird.
14. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht aus einem Polyamid besteht. 55

60

65

- Leerseite -

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.